

(12)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-187756

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl. C04B 24/30
C04B 24/22
C04B 24/26
// C04B103:30

(21)Application number : 2000-381612

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 15.12.2000

(72)Inventor : MIZUNUMA TATSUYA
YAMATO FUJIO

(54) METHOD FOR ADJUSTING FLOWABILITY OF CONCRETE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a concrete flowability adjustment method for adjusting the flowability of concrete which has excessive flowability or contains separated water because of excessive addition of a dispersant, or the like.

SOLUTION: This concrete flowability adjustment method involves adding a condensation product of formalin and an aromatic sulfonic acid to concrete containing, as a dispersant, a polymer having poly(2-3C oxyalkylene) groups, or involves adding a polymer having poly(2-3C oxyalkylene) groups to concrete containing, as a dispersant, a condensation product of formalin and an aromatic sulfonic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

11.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-187756

(P 2 0 0 2 - 1 8 7 7 5 6 A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C04B 24/30		C04B 24/30	D
24/22		24/22	E
24/26		24/26	A
			B
			E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-381612 (P 2000 - 381612)

(22) 出願日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 水沼 達也

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 倭 富士桜

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 コンクリートの流動性調整方法

(57) 【要約】

【課題】 分散剤の過剰添加等により、流動性が過大、または水が分離したコンクリートの流動性調整方法を提供すること。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン基 (炭素数2～3) を有する重合体を含有してなるコンクリートに、芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を添加するコンクリートの流動性調整方法、及び芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を含有してなるコンクリートに、ポリオキシアルキレン基 (炭素数2～3) を有する重合体を添加するコンクリートの流動性調整方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオキシアルキレン基（炭素数2～3）を有する重合体を含有してなるコンクリートに、芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を添加するコンクリートの流動性調整方法。

【請求項2】 芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を含有してなるコンクリートに、ポリオキシアルキレン基（炭素数2～3）を有する重合体を添加するコンクリートの流動性調整方法。

【請求項3】 ポリオキシアルキレン基を有する重合体10が、平均付加モル数2～300の炭素数2～3のポリオキシアルキレン基を有するビニル系単量体（a）の1種以上と、カルボキシル基又はスルホン酸基を有するビニル系単量体（b）又はその水溶性塩の1種以上とを含有してなる単量体混合物を重合させて得られる水溶性共重合体である請求項1又は2記載の調整方法。

【請求項4】 芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物がナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の水溶性塩である請求項1～3いずれか記載の調整方法。

【請求項5】 ビニル系単量体（a）が式（I）：

【化1】



（式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基、 m^1 は0～2の整数、 p は0又は1の整数、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基、 n は AO の平均付加モル数を表し、2～300の数、 X は水素原子又は炭素数1～315のアルキル基を示す）で表される化合物であり、ビニル系単量体（b）又はその水溶性塩が式（II）又は（III）：

【化2】



（式中、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 及び R^5 は水素原子、メチル基又は $-(CH_2)m^2COOM^2$ で表される基、 R^6 は水素原子又はメチル基、 M^1 、 M^2 及び Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、水酸基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基で置換されたモノ、ジ又はトリアルキルアンモニウム、 m^2 は0～2の整数を示す）で表わされる

化合物又はその酸無水物である請求項3又は4記載の調整方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散剤の過剰添加等により、流動性が過大、または水が分離したコンクリートの流動性調整方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、流動性が所定値より高すぎたり、その結果、水が分離した生コンクリートでは均質なコンクリート構造体が得られないことから、そのようなコンクリートはコンクリート製造業者に返却、廃棄処分されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、分散剤の過剰添加等により、流動性が過大、または水が分離したコンクリートの流動性調整方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、（1）ポリオキシアルキレン基（炭素数2～3）を有する重合体を含有してなるコンクリートに、芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を添加するコンクリートの流動性調整方法、及び（2）芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を含有してなるコンクリートに、ポリオキシアルキレン基（炭素数2～3）を有する重合体を添加するコンクリートの流動性調整方法に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、ポリオキシアルキレン基（炭素数2～3）を有する重合体を含有したコンクリートに芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を添加する、又は芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を含有したコンクリートに、ポリオキシアルキレン基（炭素数2～3）を有する重合体を添加することに特徴を有する。

【0006】一般に、温度や湿度等の環境変化、またセメント、骨材等の材料変動や分散剤の過剰添加により、コンクリートの流動性が増大すると、均一な打設が困難となり、均質なコンクリート構造体が得られ難い。そこで本発明者らは、コンクリートを所望の流動性に調整する方法について検討した結果、ポリオキシアルキレン鎖と芳香環の相互作用により、コンクリートの流動性が低下するという知見を見出した。そして、このような相互作用を利用し、一般に、それぞれ分散剤としても使用されているポリオキシアルキレン基を有する重合体と芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物とを併用することにより、流動性過多のコンクリートや水が分離したコンクリートの流動性を調整することが可能となった。

【0007】本発明に用いられるポリオキシアルキレン基を有する重合体は、平均付加モル数2～300の炭素数2～3のポリオキシアルキレン基を有するビニル系単

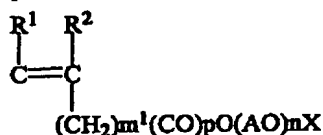
量体(a)の1種以上と、カルボキシル基又はスルホン酸基を有するビニル系単量体(b)又はその水溶性塩の1種以上とを含有した単量体混合物を重合させて得られる水溶性共重合体が好ましい。

【0008】ビニル系単量体(a)としては、式

(I) :

【0009】

【化3】



【0010】(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又はメチル基、 m^1 は0~2の整数、 p は0又は1の整数、AOは炭素数2~3のオキシアルキレン基、 n はAOの平均付加モル数を表し、2~300の数、 X は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示す) で表される化合物が好ましい。なお、 m^1 は0、 p は1、オキシアルキレン基としては炭素数2のオキシエチレン基が、それぞれ好ましく、オキシアルキレン基の平均付加モル数、即ち式(I)における n は、初期流動性と芳香環との相互作用の観点から、100~200がより好ましく、105~150が特に好ましい。

【0011】式(I)で表される化合物の具体例としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端低級アルキル基封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物や、(メタ)アクリル酸のエチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)付加物等が挙げられ、好ましくはメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物である。オキシアルキレン基の付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互のいずれであってもよい。

【0012】なお、ビニル系単量体(a)として、単一の単量体を用いてもよく、オキシアルキレン基の平均付加モル数等が異なる2種以上の単量体を混合して用いてもよい。

【0013】ビニル系単量体(b)又はその水溶性塩としては、式(II)又は(III) :

【0014】

【化4】



10 【0015】(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基、 R^4 及び R^5 は水素原子、メチル基又は $-(CH_2)_m^2$ $COOM^2$ で表される基、 R^6 は水素原子又はメチル基、 M^1 、 M^2 及び Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、水酸基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基で置換されたモノ、ジ又はトリアルキルアンモニウム、 m^2 は0~2の整数を示す) で表される化合物及びその酸無水物が好ましく、式(II)で表される化合物がより好ましい。

20 【0016】式(II)の化合物及びその酸無水物としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物；及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基で置換されたモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が挙げられ、より好ましくは(メタ)アクリル酸及びこれらのアルカリ金属塩が挙げられる。

30 【0017】式(III)の化合物としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基で置換されたモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が挙げられる。

【0018】ビニル系単量体(b)としては、単一の単量体を用いてもよく、2種以上の単量体を混合して用いてもよい。

40 【0019】水溶性共重合体は、例えば、特開平7-223852号公報等に記載の溶液重合法により製造することができる。具体的には、例えば、上記単量体からなる混合物を、水や炭素数1~4の低級アルコール中で、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤存在下、必要に応じて亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、窒素雰囲気下、50~100℃で0.5~10時間反応させる方法が挙げられる。

【0020】共重合体を構成する単量体混合物中のビニル系単量体(a)とビニル系単量体(b)のモル比〔単量体(a)/単量体(b)〕は、1/100~200/100が好ましく、10/100~100/100がより好ましい。

50 【0021】また単量体混合物中のビニル系単量体(a)とビニル系単量体(b)の合計含有量は50重量

%以上が好ましく、80重量%以上が特に好ましい。ビニル系単量体(a)及び(b)以外の単量体としては、例えば、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0022】ポリオキシアルキレン基を有する重合体の重量平均分子量は、スラッジ排出量を抑制するために、5,000~500,000が好ましく、20,000~100,000がより好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算/水系)により測定される。

【0023】本発明に用いられる芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物は、ポリオキシアルキレン基を有する重合体を含有したコンクリートの流動性を低下させるものであり、ナフタレンスルホン酸系、メラミンスルホン酸系、アニリンスルホン酸系等のスルホン酸系ホルマリン縮合物等が挙げられる。これらはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、モノ、ジ、トリエタノールアミン塩等の水溶性塩として用いてもよいが、重合体が有するポリオキシアルキレン鎖との相互作用の観点から、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の水溶性塩が好ましい。芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物の水溶性塩は、例えば、ナフタレン、メラミン、アニリン等をスルホン化剤を用いてスルホン化した後、ホルマリンを添加して縮合させ、中和して製造することができる。

【0024】本発明では、コンクリートにポリオキシアルキレン基を有する重合体が添加されている場合には芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物を、コンクリートに芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物が添加されている場合にはポリオキシアルキレン基を有する重合体を、それぞれ添加する。

【0025】芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物の添加量は、コンクリートが含有するポリオキシアルキレン基を有する重合体100重量部に対して、固形重量比で、好ましくは1~300重量部、より好ましくは5~50重量部であり、ポリオキシアルキレン基を有する重合体の添加量は、芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物100重量部に対して、固形重量比で、好ましくは1~30重量部、より好ましくは2~15重量部である。芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物及びポリオキシアル

キレン基を有する重合体の添加方法は特に限定されないが、流動性の状態をみながら何度かに分割して添加することが好ましい。

【0026】芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物及びポリオキシアルキレン基を有する重合体の添加による流動性の低下の程度は、コンクリートの原材料等により異なるため、一該には決定できないが、芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物の場合は前記添加量にして5重量部で、ポリオキシアルキレン基を有する重合体の場合は前記添加量にして20重量部で、それぞれ2~5cmのスランプ値(JIS-A1101)の低下が見込まれる。

【0027】芳香族スルホン酸系ホルマリン縮合物及びポリオキシアルキレン基を有する重合体の添加方法は特に限定されず、液体及び固体のいずれでもよいが、打設現場でミキサー等に添加する場合は、予めパッケージされた粉末状での添加が簡素化の面から好ましい。

【0028】本発明による流動性の調整は、コンクリートの調製時から打設間において、プラントミキサーや生コンクリート車等の混合工程を有する場合であれば行うことができるものであり、工法やセメント、骨材、添加材(剤)等のコンクリート組成については、何ら限定されるものではない。

【0029】

【実施例】重合体1~14の製造例

反応容器に水15モルを仕込み、窒素雰囲気中75℃で、単量体(b)1モル、単量体(b)に対して表1に示すモル比の単量体(a)及び水15モルからなる混合溶液、20重量%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール4gを同時に2時間かけて滴下した。次いで、20重量%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分で滴下し、1時間同温度で反応させた。熟成終了後、48重量%水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和し、重合体1~14(ナトリウム塩)を得た。

【0030】得られた重合体の重量平均分子量を表1に示す。なおポリアクリル酸ナトリウム塩の市販品「ポイズ530」(花王社製)を重合体15、イソブチレン/マレイン酸共重合物の市販品「イソバン600」

((株)クレール製)を重合体16とし、その重量平均分子量も合わせて表1に示す。

【0031】

【表1】

重合体	単量体 (a)	単量体 (b)	単量体モル比 (a)/(b)	重量平均分子量
1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	アクリル酸	40/100	78000
2	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	40/100	37000
3	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	マレイン酸	80/100	31000
4	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	40/100	35000
5	(a ¹): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ (a ²): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	5/25/100 [(a ¹)/(a ²)/(b)]	47000
6	(a ¹): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ (a ²): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	9/68/100 [(a ¹)/(a ²)/(b)]	56000
7	(a ¹): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ (a ²): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	5/32/100 [(a ¹)/(a ²)/(b)]	51000
8	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	35/100	57000
9	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	25/100	45000
10	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	10/100	41000
11	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	(b ¹): メタクリル酸ナトリウム (b ²): メタリルスルホン酸ナトリウム	10/90/10 [(a)/(b ¹)/(b ²)]	37000
12	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	25/100	57000
13	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	20/100	—
14	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	メタクリル酸	20/100	—
15	ポリアクリル酸ナトリウム塩「ボイズ530」(花王社製)		—	3500
16	イソブチレン/マレイン酸共重合体「イソバン600」(株)クレール製		—	6500

*) オキシエチレン基とオキシプロピレン基のランダム付加体

【0032】実施例1～15、比較例1

セメント(比重: 3.16) 400重量部、水道水180重量部、海砂(室木産、比重: 2.55) 675重量部、碎石(茨木産、比重: 2.62) 1056重量部及び表2に示す重合体少量を強制ミキサーで90秒間混練りした。得られたコンクリートのスランブ値をJIS-A1101法により測定し、スランブ値が23～23.5cmになるように重合体を適量追加した。表2に示す重合体の添加量(固形分)は、コンクリートの調製に使用した重合体の総量である。

【0033】スランブ値を23～23.5cmに調整したコンクリートを、ミキサーに戻して、表2に示す芳香族分散剤を少量添加して30秒間混練りし、スランブ

値が17～19cmになるように、芳香族系分散剤A又はBを適量追加して、コンクリートの流動性を調整した。表2に示す芳香族系分散剤の添加量(固形分)は、スランブ値の調整に使用した芳香族系分散剤の総量である。なお、比較例1のみ、芳香族系分散剤に代えて、一般に分散剤として使用されている重合体16を使用した。

【0034】なお、芳香族系分散剤Aとは、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩を、芳香族系分散剤Bとは、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩をそれぞれ指す。

【0035】

【表2】

	重合体	添加量 (重量部)	スランプ値 (cm)	芳香族系 分散剤	添加量 (重量部)	スランプ値 (cm)
実施例 1	1	0.77	23.0	A	0.43	18.0
実施例 2	2	0.72	23.5	A	0.38	18.5
実施例 3	3	0.86	23.5	A	0.48	18.0
実施例 4	4	0.72	23.0	A	0.35	18.5
実施例 5	5	0.88	23.0	A	0.30	18.0
実施例 6	6	0.59	23.5	A	0.21	18.5
実施例 7	7	0.59	23.0	A	0.21	18.0
実施例 8	8	0.54	23.5	A	0.14	18.0
実施例 9	9	0.50	23.0	A	0.18	18.0
実施例 10	10	0.45	23.5	A	0.14	18.0
実施例 11	11	0.49	23.0	A	0.21	18.5
実施例 12	12	0.59	23.0	A	0.22	18.0
実施例 13	13	0.83	23.5	A	0.23	18.0
実施例 14	14	0.82	23.0	A	0.27	17.5
実施例 15	10	0.45	23.5	B	0.34	18.0
比較例 1	1	0.77	23.0	重合体 16	0.14	24.5

【0036】実施例 16～19、比較例 2
コンクリートの調製に表 3 に示す芳香族系分散剤を、流
動性の調整に表 3 に示す重合体をそれぞれ用いた以外
は、実施例 1 と同様にして、コンクリートを調整し、そ

の流動性を調整した。結果を表 3 に示す。

【0037】

【表 3】

	芳香族系 分散剤	添加量 (重量部)	スランプ値 (cm)	重合体	添加量 (重量部)	スランプ値 (cm)
実施例 16	A	2.3	23.0	2	0.14	18.0
実施例 17	A	2.3	23.0	4	0.12	18.0
実施例 18	A	2.3	23.5	10	0.10	18.5
実施例 19	B	4.1	23.0	10	0.22	18.5
比較例 2	A	2.3	23.0	15	1.50	22.5

【0038】以上の結果より、実施例 1～19 では、ポ
リオキシアルキレン基を有する重合体と芳香族スルホン
酸系ホルマリン縮合物とを組み合わせることにより、容
易にコンクリートの流動性を低下させることができると
ことが分かる。これに対し、芳香族系以外の分散剤として
イソブチレン/マレイン酸共重合体を用いた比較例 1 で
は、流動性を低下させることはできず、ポリオキシアル
キレン基を有する重合体の代わりにポリアクリル酸ナト

リウム塩を用いた比較例 2 では、その使用量にかかわら
ず、流動性はほとんど変動しないことが分かる。

【0039】

【発明の効果】本発明により、分散剤の過剰添加等によ
り、流動性が過大、または水が分離したコンクリートの
流動性を容易に調整することができ、さらに、それにと
もなうコンクリートの生産効率向上と廃棄物の低減が期
待される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H
F